

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-315418

(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.Cl. G11B 7/24
G11B 7/24
B41M 5/26
G11B 7/26

(21)Application number : 07-138637

(71)Applicant : RICOH CO LTD.

(22)Date of filing : 12.05.1995

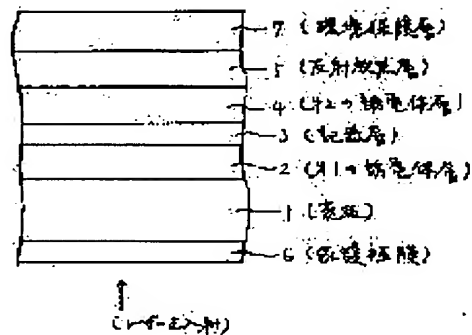
(72)Inventor : NAKAMURA YUUKI
KANEKO YUJIRO
DEGUCHI KOJI
YAMADA KATSUYUKI

(54) OPTICAL INFORMATION MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phase transition type optical recording medium having excellent environmental resistance and reliability which can be repeatedly used many times by forming a protective film on the incident plane of a substrate and specifying the compsn. of structural elements of a recording layer.

CONSTITUTION: Recording and erasing in this optical recording medium are performed by the phase transition of the material which holds the record, and an EFM modulation method is used for recording and reproducing. This medium consists of a first dielectric layer (heat-resistant protective layer) 2, recording layer 3, second dielectric layer (heat-resistant protective layer) 4, and reflecting and heat-radiating layer 5 formed on a substrate 1, and a protective layer formed on the opposite side of the substrate 1. The substantial structural elements of the recording layer 3 are Ag, In, Te, Sb and the compsn. ratios of respective element α , β , γ , δ (atomic%) satisfy $0 < \alpha \leq 30$, $0 < \beta \leq 30$, $10 \leq \gamma \leq 50$, $10 \leq \delta \leq 80$, and $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-315418

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 7 H
		8721-5D		5 3 7 B
		8721-5D		5 3 7 G
		8721-5D		5 3 7 Z
	5 1 1	8721-5D		5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-138637

(22) 出願日 平成7年(1995)5月12日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 中村 有希

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 金子 裕治郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 出口 浩司

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐環境性、信頼性にすぐれ、多数回の繰り返し使用が可能な相変化形光記録媒体を提供する。

【構成】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行い、記録再生にE F M変調方式を用いる光記録媒体において、基板の光入射面に保護被膜を有することを特徴とする。この光記録媒体では、その記録層の構成元素が、主にA g、I n、T e、S bであり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%) が、
 $0 < \alpha \leq 30$ 、
 $0 < \beta \leq 30$ 、
 $10 \leq \gamma \leq 50$ 、
 $10 \leq \delta \leq 80$ 、及び
 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$
であるものが望ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行い、記録再生にEFM変調方式を用いる光記録媒体において、基板の光入射面に保護被膜を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 保護被膜の膜厚が30nm以上50μm以下であることを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体。

【請求項3】 記録・再生に用いる光源の波長において、保護被膜の屈折率 n_1 が基板の屈折率 n_2 より小さいことを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体。

【請求項4】 保護被膜の表面抵抗が $1 \times 10^{15} \Omega$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体。

【請求項5】 保護被膜の表面硬度がB以上であることを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体。

【請求項6】 保護被膜の表面粗さが10nm以下であることを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体。

【請求項7】 保護被膜が紫外線硬化樹脂を塗布し硬化させたものであることを特徴とする請求項1記載の相変化形光記録媒体及びその製造方法。

【請求項8】 塗布される紫外線硬化樹脂の粘度が5cp以上300cp以下であることを特徴とする請求項7記載の相変化形光記録媒体及びその製造方法。

【請求項9】 記録層の構成元素が、主にAg、In、Te、Sbであり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%) が、

$$0 < \alpha \leq 30、$$

$$0 < \beta \leq 30、$$

$$10 \leq \gamma \leq 50、$$

$$10 \leq \delta \leq 80、\text{及び}$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の相変化形記録媒体。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5又は9保護被膜が気相成長法により作製されることを特徴とする相変化形記録媒体の製造方法。

【請求項11】 請求項10において保護被膜が硬質炭素からなることを特徴とする相変化形記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光記録媒体及びその製造方法に関し、詳しくは光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ、書き換えが可能である情報記録媒体（光記録媒体）とその光記録媒体の製造方法に関するものであり、光メモリー関連機器、特に書き換え可能なコンパクトディスク（CD）に応用される。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-非結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。

【0003】 その代表的な例として、USP3530441に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te系にAu（特開昭61-219692号）、SnおよびAu（特開昭61-270190号）、Pd（特開昭62-19490号）などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的に、Ge-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号、特開昭63-228433号）の提案などもなされている。

【0004】 しかしながら、そのいずれもが相変化形書換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0005】 また、特開昭63-251290号には結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで「実質的に三元以上の多元化合物単相」とは三元以上の化学量論組成を持った化合物（例えば In_3SbTe_2 ）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上がはかれるとしている。しかしながら消去比が低い、記録消去到要するレーザーパワーが未だ十分に低減されていないなどの欠点を有している。

【0006】 更に、特開平1-277338号には $(\text{Sb}_a\text{Te}_{1-a})_{1-y}\text{M}_y$ （ここで $0.4 \leq a < 0.7$ 、 $Y \leq 0.2$ であり、MはAg、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種である。）で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は Sb_2Te_3 であり、Sb過剰にすることにより、高速消去、繰り返し特性を向上させ、Mの添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが

認められた)、記録感度も不十分である。

【0007】同様に、特開昭60-177446号公報では記録層に $(In_{1-x}Sb_x)_{1-y}M_y$ ($0.55 \leq x \leq 0.80$, $0 \leq y \leq 0.20$ であり、MはAu、Ag、Cu、Pb、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。)なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層に $GeTe-Sb_2Te_3-Sb$ (過剰)なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。

【0008】これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0009】一方、近年CD (コンパクトディスク) の急速な普及に伴い、一回だけの書き込みが可能な追記型コンパクトディスク (CD-R) が開発され、市場に普及され始めた。しかし、CD-Rでは書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能なためそのディスクは使用不能となってしまう、廃棄せざるを得ない。したがって、その欠点を補える書換可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。研究開発された一つの例として、光磁気ディスクを利用した書換可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、CD-ROM、CD-Rとの互換がとりにくい等といった欠点を有するため、原理的に互換性確保に有利な相変化形光ディスクの実用化開発が活発化してきた。

【0010】相変化形光ディスクを用いた書換可能なコンパクトでの研究発表例としては、古池 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 70 (1992)、神野 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 76 (1992)、川西 (他) : 第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 82 (1992)、T. Handa (et al) : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5226、米田 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 9 (1993)、富永 (他) : 第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 5 (1993) のようなものがあるが、いずれもCD-Rとの互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き換えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を充分満足させるものではなかった。それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さに因るところが大きかった。これらの事情から消去比が高く、高感度の記録、消去に適する相変化形記録材料の開発、さらには高性能で書換可能な相変化形コンパクトディスクが望まれていた。

【0011】本発明者等は、それらの欠点を見事に解決する新材料として、 $AgTeSbTe$ 系記録材料を見だし開示してきた。その代表例としては、特開平4-7

8031号、特願平4-123551号、H. Iwasaki (et al) : p.n. J. Appl. Phys. 31 (1992) 461、井手 (他) : 第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集, 102 (1991)、H. Iwasaki (et al) : p.n. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5241等があげられる。これらの開示技術により、極めて優れた性能を有する相変化形光ディスクを獲得できることは、既に明らかであったが、CD-Rとの互換性確保等、上記総合性能を完璧に満足し、新たに市場を形成しえるに足る相変化形光ディスクの作成技術を完成させるためには尚一層の努力が望まれていた。さらに、書き換え可能な光記録媒体は、CD-Rと比較して、1枚のディスクの使用期間が長く、使用回数をはるかに多いため、耐環境性 (耐候性、耐光性、耐湿性、耐擦傷性など)、信頼性の高いものが要求される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の実状に鑑みてなされたものであり、第1の目的はEFM変調で記録再生する光記録媒体の特性を改善し、耐環境、耐擦傷性及び信頼性を向上させることであり、第2の目的は生産性に優れた光記録媒体の及びその製造方法を提供することであり、第3の目的は書き換え可能な相変化光記録媒体に最適な記録層の組成を提供することであり、第4の目的は薄膜でもピンホールなどの欠陥の少ない光記録媒体及びその製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光記録媒体及びその作成方法について鋭意研究を重ねた結果、前記課題に対処する光記録媒体及びその作成方法を見出した。すなわち、本発明によれば、(1) 記録を担う物質の相変化により記録消去を行い、記録再生にEFM変調方式を用いる光記録媒体において、基板の光入射面に保護被膜を有することを特徴とする光記録媒体、(2) 前記(1)において保護被膜の膜厚が30nm以上50μm以下であることを特徴とする相変化形光記録媒体、(3) 前記(1)において記録・再生時に用いる光源の波長は、保護被膜の屈折率 n_1 が基板の屈折率 n_2 より小さいことを特徴とする相変化形光記録媒体、(4) 前記(1)において保護被膜の表面抵抗が $1 \times 10^{15} \Omega$ 以下であることを特徴とする相変化形光記録媒体、(5) 前記(1)において保護被膜の表面硬度がB以上であることを特徴とする相変化形光記録媒体、(6) 前記(1)において保護被膜の表面粗さが10nm以下であることを特徴とする相変化形光記録媒体、(7) 前記(1)の保護被膜が紫外線硬化樹脂を塗布し硬化させたものであることを特徴とする相変化形光記録媒体及びその製造方法、(8) 前記(7)において紫外線硬化樹脂の粘度が5cp以上300cp以下であることを特徴とする相変化形光記録媒体及びその製造方法、(9) 前記(1)、

(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)又は(8)における記録層の構成元素が、主にAg、In、Te、Sbであり、それぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%)が、
 $0 < \alpha \leq 30$ 、
 $0 < \beta \leq 30$ 、
 $10 \leq \gamma \leq 50$ 、
 $10 \leq \delta \leq 80$ 、及び
 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$

であることを特徴とする相変化形記録媒体、(10)前記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(9)の保護被膜が気相成長法により制作されてあることを特徴とする相変化形記録媒体の製造方法、(11)前記(10)において保護被膜が硬質炭素からなることを特徴とする相変化形記録媒体及びその製造方法、が提供される。

【0014】以下、本発明をさらに詳細に説明する。Ag、In、Te、Sbを含む4元素の相変化形光記録材料を主成分として含有する材料は、記録(アモルファス化)感度、消去(結晶化)感度・速度、及び消去比が極めて良好なため、記録層の材料として適している。良好なディスク特性が得られる記録層組成は前記(9)に記述の通りである。

【0015】本発明において、記録層の組成は記録膜を蛍光X線により測定して得られる値を用いたが、その他にもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、発光分析等の分析法が考えられる。その場合は、蛍光X線で得られる値との校正をする必要がある。記録層中に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折等が適している。すなわち結晶状態の判定として、電子線回折像でスポット状乃至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン乃至ハローパターンが観測される場合には非結晶(アモルファス)状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて求めることができる。さらに、記録層中の化学結合状態、例えば酸化物、窒化物の分析には、FT-IR、XPS等の分析手法が有効である。

【0016】本発明の記録層の膜厚としては100~1000Å、好適には150~700Åとするのがよい。100Åより薄いと光吸収性が著しく低下し、記録層としての役割を果たさなくなる。また1000Åより厚いと高速で均一な相変化が起こりにくくなる。

【0017】ターゲット中に、主にSb、及び/又はカルコパイライト構造を有する化学量論組成及び/又はそれに近い組成のAgInTe₂が存在することにより、薄膜記録層を設置した後、適切な処理(初期化)を行い、例えば1991年秋期第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集p102やJapanese Journal of Applied Physics

Vol. 32 (1993) pp. 5241-5247にあるような微結晶相AgSbTe₂とアモルファス相との混相状態を得ることができる。この混相状態を記録層の未記録状態として設けることにより、消去比が高く低パワーで記録・消去の繰り返し可能な光情報記録媒体を得ることが可能となる。

【0018】カルコパイライト構造を有する化学量論組成及び/又はそれに近い組成のAgInTe₂の結晶子粒径は、例えばターゲットを粉砕しX線回折で得られるメインピーク(X線源Cu、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ の場合、約 24.1°)の線幅より計算することができる。計算に際しては十分に結晶子径の大きな基準サンプルで線幅の構成を行う必要がある。AgInTe₂の結晶子粒径が450Å以上の場合には、薄膜記録層を設置した後、適切な処理を施しても安定な記録消去を行うことができる混相状態を得ることが困難となる。

【0019】スパッタリング前の背圧pは $3 \times 10^{-7} \leq p \leq 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であることが望ましい。この範囲内で膜中に適当な不連続相(バリア)ができ、AgInTe₂とSbとのアモルファス相から微結晶AgInTe₂とアモルファス相との混相状態を得やすくなる。また、スパッタリング時のガスにアルゴンガスに窒素ガスを0mol%以上10mol%以下混合したガスを用いることで窒素量に応じて、ディスク回転の線速、層構成等、ディスクの使用条件に最も適した記録層を得ることができる。また、窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを持ちいることにより繰り返し記録消去の耐久性も向上する。混合ガスは所望のモル比であらかじめ混合したガスを用いても、チャンバー導入時に所望のモル比になるよう流量をそれぞれ調整してもよい。

【0020】更に、本発明の記録層材料には更なる性能向上、信頼性向上等を目的に他の元素や不純物を添加することができる。一例としては、特開平4-1488号に記載されている元素やO、S、Se、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pd、Pt、Au等が好ましい例としてあげられる。

【0021】添付の図1は本発明の代表的な構成例を示すものであり、基板1上に第1の誘電体層(耐熱性保護層)2、記録層3、第2の誘電体層(耐熱性保護層)4、反射放熱層5が設けられており、基板1の反対面には保護被膜6が設けられている。耐熱性保護層2、4はかならずしも記録層3の両側共に設ける必要はないが、基板1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層2を設けることが望ましい。

【0022】基板1の材料は通常ガラス、セラミクス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレ

ン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また基板1の形状としては、ディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0023】耐熱性保護層2、4の材料としては、SiO、SiO₂、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、ZrO₂などの金属酸化物、Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In₂S₃、Ta₂S₅などの硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。また、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。但し耐熱性保護層2、4の融点は記録層3の融点よりも高いことが必要である。このような耐熱性保護層2、4は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

【0024】第1の誘電体層（耐熱性保護層）2の膜厚としては1000～2500Å、好適には1200～2300Åとするのがよい。1000Åよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に2500Åよりも厚くなると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。第2の誘電体層（耐熱性保護層）4の膜厚としては100～1500Å、好適には150～1000Åとするのがよい。100Åよりも薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に1500Åよりも厚くなると1.2～5.6m/sの範囲の所謂低線速領域で使用した場合、C/Nや消去比の低下、Jitterの上昇等を生じ良好な特性が得られなくなる。界面剥離を生じやすくなり、繰り返し記録性能も低下する。また必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0025】反射放熱層5としては、Al、Au、Ag、Cu、Cr、Ti、Ni、Ta、Moなどの金属材料、あるいはSi、Geなどの半導体、またはそれらの合金を用いることができる。反射放熱層5は必ずしも必要ではないが、過剰な熱を放出しディスクへの熱負担を軽減するために設けるほうが望ましい。このような反射放熱層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層の膜厚としては300～1500Å、好適には500～1300Åとするのがよい。

【0026】本発明の光記録媒体に用いる記録層の処理（初期化）、記録、再生及び消去に用いる電磁波として

はレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能である。特に記録、再生及び消去に用いる電磁波としては、ドライブに取り付ける際小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

【0027】保護被膜6としては、記録再生に用いる光を透過する材料であればよく、無機物、有機物を問わない。無機物ではSiO、SiO₂、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、ZrO₂などの金属酸化物、Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In₂S₃、Ta₂S₅などの硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物や硬質炭素あるいはそれらの混合物があげられる。有機物では各種樹脂を塗布、硬化させたものが好適に用いられる。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられる。これらの材料は単体で保護被膜6とすることができるが、お互いの混合物としてもよい。

【0028】このような保護被膜6は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、プラズマ重合法、イオンプレーティング法などによって形成できる。特に硬質炭素は成膜条件によって物性が広範囲に制御できるため設計の自由度が大きい。硬質でしかも厚膜にできるため機械的損傷を受け難くまた厚膜化によるピンホールの減少も期待できるので、基板材料に制約がないなどの特徴を有し保護被膜として好適である。硬質炭素膜は、炭素及び水素原子を主な組織形成元素として非晶質及び微結晶の少なくとも一方を含む膜でi-C膜、ダイヤモンド状炭素、アモルファスダイヤモンド膜とも呼ばれる。硬質炭素膜を得るには有機化合物、特に炭化水素の気体をプラズマ、熱、光などで分解、活性化し、基板上に堆積させることができる。

【0029】樹脂を保護被膜に用いる場合は、スクリーン印刷、平板オフセット印刷、凸版印刷、凹版印刷などの印刷法、あるいはディップ、スプレー、スピン塗布などの塗布法を用いることができる。このようにして塗布した樹脂を光、熱、放射線などで反応、あるいは乾燥硬化させ被膜を得る。

【0030】保護被膜6の膜厚は基板全面に均一に形成されていればよいが、好ましくは気相成長法で作成する場合は30nm以上の膜厚が必要である。それ以下ではピンホールが生じやすい。さらに0.1μm以上ではガス及び水蒸気透過性が著しく低下し、より好適である。しかし20μm以上の膜厚は成膜に要するタクトが増加し生産効率が低下する。また界面剥離が生じやすく

なるため好ましくない。樹脂を保護被膜 6 に用いる場合は、各種印刷及び塗布法で 100 nm 以下の膜厚に均一に形成するのは困難であるが、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ から数 $10\text{ }\mu\text{ m}$ の膜厚に被膜を形成するのは容易である。しかし光透過率が低下するため $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましく、感度が低下するため $30\text{ }\mu\text{ m}$ 以下がより好適である。

【0031】保護被膜 6 の屈折率 n_1 は記録・再生に用いる照射光源の波長において基板の屈折率 n_2 より小さくすることによって、同じ基板、同じ光源と光学系を使っても図 2 のように記録膜上のビーム系が小さくなるためにジッタが減少し、エラーレートも小さくなる。保護被膜の表面抵抗は小さいほど静電気による埃の付着は少ないが、通常ガラスや樹脂の表面抵抗は基板厚 1 mm で 10^{16} から $10^{18}\text{ }\Omega$ であるから、保護被膜の表面抵抗は $10^{16}\text{ }\Omega$ 以下、好ましくは $10^{13}\text{ }\Omega$ 以下であると埃の付着量が非常に減少し、エラーレートが減少する。

【0032】保護被膜として紫外線硬化樹脂を用いると、短時間で硬化反応するため、硬化時にゴミ等が付着することが無く、高歩溜まりで生産することができる。また塗布法についてはスピナー塗布が最も均一な膜厚に形成できる方法であるが紫外線硬化樹脂の粘度が 5 cP 以下であるとスピナー回転数が 1000 rpm 以下の不安定な領域で塗布しなければならず、また 300 cP 以上であるとスピナーの回転数が 6000 rpm 以上の高負荷な条件で回転させなければならないため実用的ではない。

【0033】

【実施例】次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。但しこれらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

【0034】

【実施例】

実施例 1～16、比較例 1～8

表 1 にカルコパイライト構造を有する化学量論組成及び／又はそれに近い組成の AgInTe_2 が存在するスパッタリングターゲットの組成、及びそれらを用いた場合のディスク特性を示す。幅 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 、深さ $600\text{ }\text{\AA}$ でトラックピッチ $1.6\text{ }\mu\text{ m}$ のグループが形成されている

ポリカーボネートディスク基板の光入射面に、紫外線硬化樹脂である三菱レイヨン社製ダイヤビーム MH-7178 (粘度 80 cP) をスピナー回転数 4000 回転で塗布し、 120 W/cm の高圧水銀ランプで 30 秒間紫外線を照射し硬化させた。得られた保護被膜の厚さは $8\text{ }\mu\text{ m}$ 、屈折率は 1.5 、可視光透過率は 90% 以上であった。それぞれの記録層に最適な層構成で第 1 の誘電体層 (下部保護層)、記録層、第 2 の誘電体層 (上部保護層)、合金層 (反射放熱層)、UV 樹脂コート層 (環境保護層) を設置した。

【0035】回転線速度は $1.2\sim 5.6\text{ m/s}$ の範囲内で各々のディスクに最適な線速度で測定 (記録再生) し、信号変調方式は EFM 変調方式を用い、レーザー記録時には照射するレーザーパルスをマルチパルス化して記録した。半導体レーザーの波長は 780 nm 、対物レンズの NA は 0.5 である。表 1 のディスク特性の欄の評価値は、レベル 3 が最も良好な特性を示す記録層組成であることを表し、レベル 2 は良好な特性を示す記録層組成であることを表し、レベル 1 は良好な特性を有するディスクが得られなかった記録層組成であることを示す。Ag、In、Te、Sb それぞれの記録層組成としては、 $0 < \alpha \leq 30$ 、 $0 < \beta \leq 30$ 、 $10 \leq \gamma \leq 50$ 、 $10 \leq \delta \leq 80$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$ であるとき良好なディスク特性が得られていることが分かる (実施例 1～16、比較例 1～8)。また保護被膜のない同じ作成条件のディスクと比較して感度が向上した (図 2)。またジッタが相対的に $5\sim 10\%$ 減少し (図 3)、表面粗さが小さいために光入射面での乱反射が低減され、絶対反射率が約 2% 向上するなど、ディスク特性が改善された。なお、図 2 及び図 3 で塗りつぶしてあるのは保護被膜のないものを表わし、塗りつぶしてないのは保護被膜のあるものを表わしている。さらに表面抵抗は $5 \times 10^{12}\text{ }\Omega$ であるため、基板へのゴミの付着が少なく、ポリカーボネート基板より表面硬度が高いため傷がつきにくく、長期の使用によってもエラーが少なく、信頼性の高いものであった。

【0036】

【表 1】

	Ag(at.%)	In(at.%)	Te(at.%)	Sb(at.%)	ディスク特性
実施例 1	2.0	13.0	24.0	61.0	3
実施例 2	4.0	12.0	27.0	58.0	3
実施例 3	5.5	9.0	21.0	64.5	3
実施例 4	2.0	11.0	28.0	59.0	3
実施例 5	7.0	13.0	26.0	54.0	3
実施例 6	8.0	9.0	21.0	62.0	3
実施例 7	1.0	7.0	22.0	70.0	3
実施例 8	9.0	10.0	24.0	57.0	3
実施例 9	9.0	12.0	25.0	54.0	3
実施例 10	9.0	13.0	35.0	43.0	3
実施例 11	10.0	13.0	32.0	45.0	3
実施例 12	1.0	4.0	28.0	67.0	3
実施例 13	10.0	15.0	34.0	41.0	3
実施例 14	2.0	7.0	21.0	70.0	3
実施例 15	4.0	19.0	20.0	57.0	3
実施例 16	6.0	8.0	34.0	52.0	3
比較例 1	1.0	10.0	13.0	76.0	1
比較例 2	1.5	4.0	8.0	86.5	1
比較例 3	11.0	17.0	63.0	9.0	1
比較例 4	7.0	0.1	37.0	55.9	1
比較例 5	8.0	7.0	26.0	59.0	1
比較例 6	13.0	5.0	4.0	78.0	1
比較例 7	20.0	31.0	45.0	4.0	1
比較例 8	32.0	5.0	25.0	38.0	1

【0037】実施例 17

実施例 1 と同じ基板に保護被膜としてプラズマ CVD 法により硬質炭素膜を 100 nm の厚さに堆積させた以外は実施例 1 と同様にしてディスクを作成し評価したところ、ディスク特性は保護被膜の無いものと同等の特性が得られた。硬質炭素膜の表面粗さは 5 nm 以下であり、表面硬度は 4 H 以上、表面抵抗は $2 \times 10^{14} \Omega$ であるため、信頼性の高いものであった。

【0038】

【発明の効果】本発明により感度、ジッタ、反射率、信頼性の向上を達成できた。以下に請求項ごとの効果を示す。

(1) 請求項 1 の発明によれば、基板の光入射面に保護被膜を設けることで、被膜なしの基板に比べ総合的に優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(2) 請求項 2 の発明によれば、保護被膜の膜厚を特定することで感度、信頼性、生産性の優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(3) 請求項 3 の発明によれば、保護被膜の屈折率を特定することで記録、再生、消去特性の優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(4) 請求項 4 の発明によれば、保護被膜の表面抵抗を

特定することで耐塵埃性の優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(5) 請求項 5 の発明によれば、保護被膜の表面硬度を特定することで耐擦傷性の優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(6) 請求項 6 の発明によれば、保護被膜の表面粗さを特定することで乱反射が抑えられ、反射率の高い相変形状光記録媒体を提供できる。

(7) 請求項 7 の発明によれば、保護被膜に用いる樹脂を特定することで歩溜まりが高く、生産性に優れた相変形状光記録媒体及びその製造方法を提供できる。

(8) 請求項 8 の発明によれば、保護被膜に用いる樹脂の粘度を特定することで歩溜まりが高く、生産性に優れた相変形状光記録媒体及びその製造方法を提供できる。

(9) 請求項 9 の発明によれば、記録層の組成を特定することで総合性能に優れた相変形状光記録媒体用の記録層を提供できる。

(10) 請求項 10 の発明によれば、保護被膜の作成方法を特定することで生産性、信頼性に優れた相変形状光記録媒体を提供できる。

(11) 請求項 11 の発明によれば、請求項 10 で作成した保護被膜の材料を限定し、さらに高性能で安定した

相変化形光記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一例の層構成を表わした図。

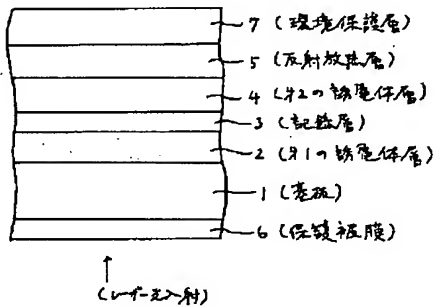
【図2】反射率のパワー依存性を表わした図。

【図3】ジッターのパワー依存性を表わした図。

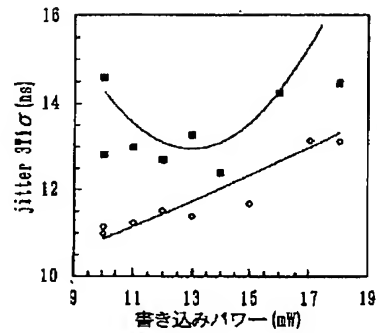
【符号の説明】

- * 1 基板
2 第1の誘電体層（下部保護層）
3 記録層
4 第2の誘電体層（上部保護層）
5 反射放熱層
6 保護被膜
* 7 環境保護層

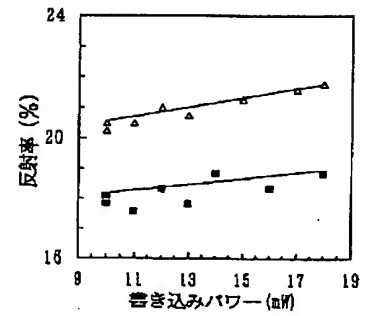
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/26

識別記号

庁内整理番号

8721-5D

7416-2H

F I

G 1 1 B 7/26

B 4 1 M 5/26

技術表示箇所

5 3 1

X

(72) 発明者 山田 勝幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内